

+49 621 6043989

<p>99-122399/11 A41 E17 04 ANGE- 97.07.30 INST ANGEWANDTE CHEM BERLIN- ADLERSHOF EV 97.07.30 97DE-1034541 (99.02.04) C07C 11/02, B01J 23/10, 27/18, C07C 5/333 Catalytically dehydrogenating short-chain alkane(s) - by feeding alkane gas mixture in presence of oxygen over an oxidic catalyst charge C99-036028 Addnl. Data: BAERNS M, BUYEVSKAYA O</p>	<p>A(1-D13) E(10-J2C) -E3, 4-F2E) J(4-E1) N(1-B, 3, 4-B)</p> <p>b = 0-0.2; y = 0.1; and x = stoichiometric number. for 10-400 ms at 1-3 bar, and igniting. A part of the alkane (mixture) is burnt above 650-900°C, oxidatively dehydrogenated and the residual part dehydrogenated to the corresponding 2-4C olefins by the heat produced thermally in homogeneous phase or in an inert charge connected to the catalyst. Also claimed is the catalyst itself.</p>
<p>Continuous auto-thermal process for catalytically dehydrogenating short-chain alkanes comprises feeding a gas or gas mixture of 2-4C alkanes preheated to 2300-650°C in the presence of O₂ at alkane partial pressure of more than 0.2 bar and a partial pressure ratio of alkane to oxygen of 1.3-7 over a charge of an oxidic catalyst of formula</p> $MA_xB_yP_zO_z$ <p>M = Sc, Y, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dg, Ho, Er or Yb; A = Mg, Ca or Sr; a = 0.01-10; B = Li, Na, K or Cs;</p>	<p><u>MORE SPECIFICALLY</u> M = Sm, Nd or La. A = Ca or Sr.</p> <p><u>USE</u> For catalytically dehydrogenating 2-4C alkanes.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> Energy and crude material consumption as well as catalyst amount and reactor volume are minimised.</p> <p> DE 19734541-A+</p>

<p><u>PREFERRED PROCESS</u></p> <p>The alkane partial pressure is maintained at 0.3-2 bar. The partial pressure ratio of alkane:oxygen is maintained at 1.7-5. The reaction mixture remains in the catalyst for 20-200 ms.</p> <p>The catalyst is arranged in a fixed bed reactor through which a gas containing alkane and oxygen flows.</p> <p>The alkane is ethane which is converted into ethylene, or propane which is converted into propene and ethylene or butane which is converted into butene and butadiene. (HW) (8pp1847DwgNo.0/0)</p>	<p> DE 19734541-A</p>
--	------------------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 34 541 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 34 541.7
⑳ Anmeldetag: 30. 7. 97
㉑ Offenlegungstag: 4. 2. 99

㉒ Int. Cl.⁶:
C 07 C 11/02
C 07 C 5/333
B 01 J 23/10
B 01 J 27/18
// C07C 11/04, 11/06,
11/08(B01J 23/10,
103:18)(B01J 27/18,
103:26)

DE 197 34 541 A 1

㉓ **Anmelder:**
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof
eV, 12489 Berlin, DE

㉔ **Vertreter:**
H. Felke und Kollegen, 10367 Berlin

㉕ **Erfinder:**
Baerns, Manfred, Prof. Dr., 14195 Berlin, DE;
Buyevskaya, Olga, Dr., 12487 Berlin, DE

㉖ **Entgegenhaltungen:**
DE 6 89 03 811 T1
US 50 87 787

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

Der Inhalt dieser Schrift weicht von dem am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

㉗ **Kontinuierliches autothermes Verfahren zur katalytischen Dehydrierung kurzkettiger Alkane**

㉘ Die Erfindung betrifft ein automatisches Dehydrierungsverfahren kurzkettiger Alkane zur Herstellung von C₂-C₄-Olefinen. Ein auf 200 bis 650°C vorgewärmtes Gas/Gasgemisch aus C₂-C₄-Alkanen wird in Anwesenheit von Sauerstoff über einen Katalysator des Typs MA_aB_bP_yO_x worin M = Sc, Y, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb A = Mg, Ca, Sr; B = Li, Na, K, Cs; P = Phosphor; O = Sauerstoff; für einen Zeitraum von 10 bis 400 ms bei 1-3 bar geleitet und dabei gezündet, wobei mit der Zündung und danach ein Teil des Alkans oder Alkangemisches bei Temperaturen oberhalb von 650 bis 900°C verbrannt und gleichzeitig oxidativ dehydriert und der Restanteil durch die dabei erzeugte Wärme thermisch in homogener Phase oder in einer dem Katalysator nachgeschalteten Inertschüttung bei diesen Temperaturen zu den entsprechenden C₂-C₄-Olefinen dehydriert wird.

DE 197 34 541 A 1

Die Erfindung betrifft ein neues autothermes Verfahren zur Dehydrierung kurzkettiger Alkane, insbesondere Ethan und Propan, in Gegenwart von Sauerstoff und in Gegenwart eines Mischoxidkatalysators, um C₂-C₄ Olefine, die in großem Maße industrielle Anwendung finden, zu erzeugen.

Das industrielle Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch thermische Pyrolyse leichter Alkane ist stark endotherm und benötigt aufwendige und kostenintensive Röhrenöfen. Als mögliche Alternative zur thermischen Pyrolyse ist die oxidative Dehydrierung Gegenstand vieler Untersuchungen.

Die bisher bekannten Untersuchungen unterscheiden sich nach der Art der verwendeten Katalysatoren und der Reaktionsführung. In den meisten Arbeiten wurde das katalytische Verhalten der Mischoxide unterschiedlicher Zusammensetzung in isotherm betriebenen Festbettreaktoren im Labormaßstab untersucht. Obwohl bei diesen Arbeiten relativ gute Ergebnisse bezüglich der Olefinausbeute ausgewiesen wurden, sind die Versuche in einem isotherm betriebenen Reaktor durchgeführt worden, d. h. die Frage, ob der Einsatz des jeweiligen Katalysators die Anwendung einer alternativen Reaktionsführung mit einer verbesserten Energieausnutzung ermöglicht, wurde nicht in Betracht gezogen.

Eine Variante der Reaktionsführung bei der Olefinsynthese aus C₂-C₄ Alkanen unter Einsatz eines autotherm betriebenen Reaktors wurde bislang nur in der W096/13475 beschrieben, wobei hierzu durch die gleichen Autoren davor und danach in der Literatur bestimmte Aspekte dieses Verfahrens beschrieben wurden. Die Reaktion wurde bei hohen Temperaturen (> 800°C) und Kontaktzeiten in der Größenordnung von Millisekunden durchgeführt. Die Monolithreaktoren wurden autotherm betrieben; die durch Reaktion freigesetzte Wärme reichte nach der Zündung zum Erhalt der Reaktionen aus. Als Katalysatoren wurden keramische α -Al₂O₃ Monolithscheiben (D = 17 mm, L = 10 mm), imprägniert mit Pt, Pt-Me (Me = Cu, Sn, Ag, Mg, Ce, Ni, La, Co, Au), Rh, Ag, verwendet. Die Reaktionstemperaturen waren von dem eingesetzten C₂H₆/O₂-Verhältnis abhängig und betrugen 870, 920 und 1000°C für C₂H₆/O₂ = 2, 1,7 und 1,4 an Pt-beladenen Monolithen. Ethylenselektivitäten von 70% bei Umsätzen von 80% wurden an einem Pt-Monolith bei C₂H₆/O₂ = 1,7 (20% N₂), T = 920°C und 4,5 l_{STP}/min erzielt (M. Huff, L.D. Schmidt, J. Phys. Chem. 97 (1993) 11815). Für die Propandehydrierung bei 945°C wurde ein Propanumsatz von 85% mit Selektivitäten für Propen bzw. Ethylen von ca. 24 und 30% erreicht (M. Huff, L.D. Schmidt, J. Catal. 149 (1994) 127-141). Die Autoren nehmen an, daß die Reaktion katalytisch verläuft. Es ist jedoch bekannt, daß bei Temperaturen höher als 800°C, die Schmidt et al. verwendet haben, die nicht-katalytische Alkandehydrierung effektiv ablaufen kann. Die in Beispielen 8 und 16 angegebene Ergebnisse zur nicht-katalytischen oxidativen Dehydrierung von Ethan und Propan zeigen, daß bei 796°C ein Ethanumsatz von 67.7% (S_{Ethylen} = 66%) erreicht wurde. Für die nicht-katalytische Umsetzung von Propan bei 750°C wurde ein Umsatz von 66.7% (S_{Propen} = 26.0%, S_{Ethylen} = 36.9%) gemessen.

Ein wichtiger Gesichtspunkt, der aus diesen Ergebnissen folgt, ist die Rolle des Katalysators im Reaktionsgeschehen, um Rückschlüsse auf eine Verbesserung der Prozeßparameter wie z. B. Energieausnutzung durch Verwendung von Katalysatoren zu ermöglichen.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, den Energie- und Rohstoffverbrauch sowie die Katalysatormenge und das Reaktorvolumen bei der Olefinsynthese aus Alkanen durch partielle Oxidation in Gegenwart von Sauerstoff zu minimieren und dabei Edelmetalle als Katalysatorkomponenten zu vermeiden.

Das oben beschriebene Problem wird gelöst durch die Anwendung eines Mischoxidkatalysators ohne Zugabe von Edelmetallen, wobei zwischen einer Zündzone im Reaktor, in der die für die Reaktion erforderliche Wärme erzeugt wird, und einer thermischen nicht-katalytischen Dehydrierzone unterschieden wird.

Erfindungsgemäß ist das kontinuierliche autotherme Verfahren zur katalytischen Dehydrierung kurzkettiger Alkane dadurch gekennzeichnet, daß ein auf 200 bis 650°C vorgewärmtes Gas oder Gasgemisch aus C₂-C₄-Alkanen in Anwesenheit von Sauerstoff bei Alkanpartialdrücken größer als 0,2 bar und einem Partialdruckverhältnis von Alkan zu Sauerstoff zwischen 1,3 und 7 über eine Schüttung des oxidischen Katalysators des Typs



worin bedeuten

M = eines der folgenden Elemente: Sc, Y, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb

A = eines der folgenden Elemente: Mg, Ca, Sr,

a = 0,01-10

B = eines der folgenden Elemente Li, Na, K, Cs,

b = 0-0,2

P = Phosphor,

y = 0-0,1

O = Sauerstoff und

x = eine sich aus der jeweiligen Stöchiometrie ergebende Zahl ist

für einen Zeitraum von 10 bis 400 Millisekunden (ms) bei einem Druck von 1 bis 3 bar geleitet und dabei gezündet wird, wobei mit der Zündung und danach ein Teil des Alkans oder Alkangemisches bei Temperaturen von mehr als 650°C bis 900°C verbrannt und gleichzeitig oxidativ dehydriert wird, und der Restanteil wird durch die dabei erzeugte Wärme thermisch in homogener Phase oder in einer dem Katalysator nachgeschalteten Inertschüttung bei diesen Temperaturen zu den entsprechenden C₂-C₄-Olefinen dehydriert.

Die bei diesem Verfahren erzeugte Wärme ist ausreichend, um die Reaktion ohne Erlöschen auf dem für den Ablauf der thermischen, nicht-katalytischen Reaktionen nötigen erhöhten Temperaturniveau zwischen 650 und 900°C erhalten.

Um dieses zu erreichen, war eine Gasgemisch-Vorheizung bevorzugt auf 200-650°C erforderlich.

Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung besitzen stark unterschiedliche Zündtemperaturen zwischen 440 und 670°C. In Abwesenheit eines Katalysators wurde bei Temperaturen bis 800°C keine Zündung erreicht; das Gasgemisch und der Reaktor mußte in diesem Fall bis auf die Reaktionstemperatur vorgeheizt werden.

Aus den oben beschriebenen Ergebnissen folgt, daß die Verwendung eines Katalysators für eine autotherme Reaktionsführung der oxidativen Ethandehydrierung notwendig ist. Der Katalysator wird für die Zündung benötigt und für den weiteren Erhalt der Reaktion auf dem erwünschten Temperaturniveau, auf dem die Reaktion analog zu der homogenen Gasphasenreaktion der Alkandehydrierung abläuft.

Die Zündung des Gasgemisches erfolgt allein durch Kontakt mit dem Katalysator bei der entsprechenden Temperatur. 5

Bevorzugte Katalysatorbestandteile sind für M die Elemente Samarium, Neodym oder Lanthan und für A die Elemente Calcium oder Strontium.

Bevorzugt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es, daß der Katalysator in einem Festbettreaktor als Schüttung angeordnet ist, die von dem Alkan und Sauerstoff enthaltenden Gas durchströmt wird. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn sich der Katalysator sich nur im Bereich des Reaktoransfangs befindet, so daß ein wesentlicher Teil der Reaktionen im katalysatorfreien Reaktionsraum abläuft. 10

Das räumliche Verhältnis der Katalysatorschüttung zu dem katalysatorfreien Raum, der vorzugsweise eine Inertschüttung darstellt, liegt im Bereich von 1 : 10–50.

Als Inertschüttung geeignet ist zum Beispiel Quarz oder α -Aluminiumoxid.

Weiterhin besteht eine Ausführungsform der Erfindung, daß ein dem Katalysator nachgeschaltetes Inertmaterial fluidisiert wird, um aufgrund des erhöhten internen Wärmeausgleiches eine Überhitzung des Katalysators und des Reaktors zu vermeiden. Der Katalysator kann in monolithischer Form in das fluidisierte Inertmaterial eingebracht werden und ist dabei von dem fluidisierten Inertmaterial unmittelbar umgeben. 15

Vorteilhaft wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren der Alkanpartialdruck im Bereich von 0,3 bis 2 bar gehalten, und das Partialdruckverhältnis Alkan : Sauerstoff liegt im Bereich von 1,7 bis 5. 20

Darüber hinaus ist es besonders bevorzugt, daß das den Reaktor verlassende Gasgemisch zur Aufheizung des dem Reaktor zuströmenden Gasgemisches benutzt wird. Damit wird ein wesentlicher Beitrag zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens geleistet.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung stellt ein Katalysator zur oxidativen Dehydrierung von C_2 - C_4 -Alkanen in einem autothermen Verfahren dar. Der Katalysator entspricht der allgemeinen Formel 25



worin bedeuten

M = Sc, Y, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb 30

A = Mg, Ca, Sr,

a = 0,01–10,

B = Li, Na, K, Cs,

b = 0–0,2,

P = Phosphor, 35

y = 0–0,1,

O = Sauerstoff und

x = eine sich aus der jeweiligen Stöchiometrie ergebende Zahl,

und wird hergestellt durch 40

a) Wechselwirkung eines wasserlöslichen Salzes eines der Elemente M oder eines in Wasser suspendierten Oxides dieser Elemente mit einer im wäßrigen Medium gelösten oder suspendierten Verbindung des Elementes A und gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Verbindungen der Elemente B und P, worin M, A, B und P die oben genannte Bedeutung haben, Abtrennung des Lösungsmittel und Calcinieren des erhaltenen Produktes an Luft oder im Sauerstoffstrom bei Temperaturen im Bereich von 600 bis 800°C, oder 45

b) feststoffchemische Synthese der Oxide oder der thermisch zersetzbaren Hydroxide oder Salze der Elemente M und A sowie gegebenenfalls B und P, worin M, A, B und P die oben genannte Bedeutung haben, nach deren inniger Vermischung bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 800°C.

Vorteilhafte Salze der Elemente M sind z. B. die Nitrate, und vorteilhafte Verbindungen der Elemente A sind z. B. die Hydroxide. Phosphor kann in Form von Phosphaten zugesetzt werden. 50

Erreichte Vorteile

Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren reicht es aus, das Gasgemisch auf eine Temperatur, die 100 bis 465°C tiefer als die Reaktionstemperatur liegt vorzuheizen. Für eine bessere Energieausnutzung kann das den Reaktor verlassende Gasgemisch zur Vorheizung des Eduktgases verwendet werden. 55

Die in den Beispielen angegebenen Verweilzeiten im Millisekundenbereich ermöglichen es, die Reaktorgröße um den Faktor 100 im Vergleich zu derjenigen, die bei den industriellen Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch thermische Pyrolyse benötigt wird, zu vermindern. 60

Weiterhin wird der Einsatz von Edelmetallen als Katalysatorkomponente vermieden und somit ein weitaus preiswerterer Katalysator bereitgestellt.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Durchführung der Experimente zur Dehydrierung von Ethan und Propan bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren im Vergleich zur Alkanumsetzung in einem mit Quarz gefüllten Reaktor. 65

Für die Durchführung der Reaktion wurde ein mikrokatalytischer Festbettreaktor ($D_{in} = 6$ mm) verwendet, in dem sich der Katalysator in feinkörniger Form (Korngröße 250–355 μm) befand. Eine im Reaktor befindliche Quarzkapillare diente zur Führung eines Thermoelementes, mit dem ein axiales Temperaturprofil im Reaktor meßbar war. Der Kataly-

sator wurde auf 300°C ohne Reaktionsmischung vorbeheizt, danach wurde das Eduktgas, bestehend aus dem jeweiligen Alkan, Sauerstoff und Stickstoff durch den Reaktor geleitet, und der Reaktor wurde weiter beheizt. Nach dem Erreichen der Zündtemperatur stieg die Reaktionstemperatur innerhalb von wenigen Minuten auf 700 bis 900°C, daher wurde zunächst die Heizung unterbrochen. Um die gewünschte Reaktionstemperatur zu erhalten wurde das Eduktgas weiter bis auf eine bestimmte Temperatur, die in der Regel viel tiefer als die Reaktionstemperatur lag und von Katalysator- und Gasmisch-Zusammensetzung abhängig war, vorgeheizt. Die verwendeten Katalysatoren wiesen eine hohe Stabilität auf.

Das Produktgas wurde gaschromatographisch analysiert. Die erzielten Ergebnisse für die Ethan- und Propandehydrierung sind in Tabellen 1 bzw. 2 aufgeführt.

Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung von 30 g $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa) wurde unter Rühren zu einer heißen Lösung von 1,65 g $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (Alfa) gegeben. Die Mischung wurde unter Rühren eingedampft. Der Katalysatorvorläufer wurde im Sauerstoffstrom bei 700°C für 2 h calciniert. Die Katalysatorzusammensetzung entsprach $\text{SmSr}_{0,2}\text{O}_x$.

Es wurden 0,14 ml Katalysator eingesetzt. Das Gasmisch, bestehend aus Ethan, Sauerstoff und Stickstoff (45,5% C_2H_6 ; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 2,5$), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 19,8 l/h durch den Reaktor geleitet. Die Verweilzeit entsprach ca. 25 ms. Die Reaktionszündung fand bei 450°C statt. Bei einer Vorbeheizung des Gasmisches auf 380°C wurde eine Reaktionstemperatur von 790°C erhalten. Der Ethanumsatz betrug 43,0%, die erzielte Selektivität für Ethylen 68,9%.

Beispiel 2

Der gleiche Katalysator, die gleiche Zusammensetzung des Eduktgases und die Verweilzeit wie in Beispiel 1 wurde verwendet, wobei diesmal jedoch das Gasmisch auf 560°C vorbeheizt wurde, um die Reaktionstemperatur von 855°C zu erreichen. Der Ethanumsatz betrug 51,9%, die erzielte Selektivität für Ethylen 65,7%.

Beispiel 3

Eine wäßrige Lösung von 36,04 g $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa) wurde unter Rühren zu einer heißen Lösung von 2,0 g $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (Alfa) gegeben. Die Mischung wurde unter Rühren eingedampft. Der Katalysatorvorläufer wurde im Sauerstoffstrom bei 700°C für 2 h calciniert. Die Katalysatorzusammensetzung entsprach $\text{NbSr}_{0,2}\text{O}_x$.

Es wurden 0,14 ml Katalysator eingesetzt. Das Gasmisch, bestehend aus Ethan, Sauerstoff und Stickstoff (45,5% C_2H_6 ; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 2,5$), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 19,8 l/h durch den Reaktor geleitet. Die Verweilzeit entsprach ca. 25 ms. Die Reaktionszündung fand bei 440°C statt. Bei einer Vorbeheizung des Gasmisches auf 530°C wurde eine Reaktionstemperatur von 800°C erhalten. Der Ethanumsatz betrug 45,6%, die erzielte Selektivität für Ethylen 63,0%.

Beispiel 4

Eine wäßrige Lösung von 30,0 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) wurde unter Rühren zu einer heißen Lösung von 0,17 g $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (Alfa) gegeben. Die Mischung wurde unter Rühren eingedampft. Der Katalysatorvorläufer wurde im Sauerstoffstrom bei 700°C für 2 h calciniert. Die Katalysatorzusammensetzung entsprach $\text{LaSr}_{0,02}\text{O}_x$.

Es wurden 0,13 ml Katalysator für die Reaktion eingesetzt. Das Gasmisch, bestehend aus Ethan, Sauerstoff und Stickstoff (45,5% C_2H_6 ; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 2,0$), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 20,7 l/h durch den Reaktor geleitet. Die Verweilzeit entsprach ca. 23 ms. Die Reaktionszündung fand bei 460°C statt. Mit einer Vorbeheizung des Gasmisches auf 340°C wurde eine Reaktionstemperatur von 805°C erhalten. Der Ethanumsatz betrug 56,4%, die erzielte Selektivität für Ethylen 58,3%.

Beispiel 5

Eine wäßrige Lösung von 24,0 g $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa) wurde unter Rühren zu einer Suspension von 20,0 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Merck) in 200 ml Wasser gegeben und eingedampft. Der Rückstand wurde über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Die getrocknete Probe wurde im Luftstrom bei 700°C für 2 h calciniert. Es wurden 0,16 ml Katalysator für die Reaktion eingesetzt. Das Gasmisch, bestehend aus Ethan, Sauerstoff und Stickstoff (45,5% C_2H_6 ; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 2,5$), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 19,8 l/h durch den Reaktor geleitet. Die Verweilzeit entsprach ca. 29 ms. Die Reaktionszündung fand bei 590°C statt. Mit einer Vorbeheizung des Gasmisches auf 548°C wurde eine Reaktionstemperatur von 830°C erhalten. Der Ethanumsatz betrug 45,4%, die erzielte Selektivität für Ethylen 66,8%.

Beispiel 6

Eine Lösung von 0,59 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Laborchemie Apolda) wurde zu 20 g pulverförmigem Sm_2O_3 (Merck) gegeben und gerührt. Das überschüssige Wasser wurde abgedampft und der Katalysatorvorläufer bei 100°C über Nacht getrocknet. Anschließend erfolgte eine Calciniierung bei 700°C für 4 h an der Luft.

Es wurden 0,15 ml Katalysator für die Reaktion eingesetzt. Das Gasmisch, bestehend aus Ethan, Sauerstoff und Stickstoff (45,5% C_2H_6 ; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 2,0$), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 20,7 l/h durch den Reaktor geleitet. Die Verweilzeit entsprach ca. 26 ms. Die Reaktionszündung fand bei 685°C statt. Mit einer Vorbeheizung des Gasmisches auf 670°C wurde eine Reaktionstemperatur von 842°C erhalten. Der Ethanumsatz betrug 79,7%, die erzielte Se-

lektivität für Ethylen 60,3%.

Beispiel 7

Es wurde kein Katalysator verwendet, und der Reaktor wurde mit Quarz (Korngröße 250–355 µm) gefüllt. Das Gasgemisch, bestehend aus Ethan, Sauerstoff und Stickstoff (45,5% C₂H₆; C₂H₆/O₂ = 2,0), wurde einer Fließgeschwindigkeit von 20,7 l/h durch den Reaktor geleitet. Es wurde keine Zündung beobachtet. Zum Erhalt der Reaktion war ein Beheizen des Gasgemisches auf Reaktionstemperatur nötig. Bei 796°C wurde ein Ethanumsatz von 67,7% erreicht, die erzielte Selektivität für Ethylen betrug 66,0%.

Beispiel 8

Der Katalysator wurde wie in Beispiel 5 hergestellt. Die Verweilzeit entsprach ca. 48 ms. Die Reaktionszündung fand bei 540°C statt. Mit Vorbeheizung des Gasgemisches auf 550°C wurde eine Reaktionstemperatur von 766°C erhalten. Der Propanumsatz betrug 44,5%, die erzielte Selektivität für Olefine (Propen + Ethylen) 58,1%.

Beispiel 9

Der Katalysator wurde wie in Beispiel 6 hergestellt. Das Gasgemisch, bestehend aus Propan, Sauerstoff und Stickstoff (40% C₃H₈; C₃H₈/O₂ = 2,0), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 12 l/h durch den Reaktor, gefüllt mit 0,14 ml Katalysator, geleitet. Die Verweilzeit entsprach ca. 42 ms. Die Reaktionszündung fand bei 430°C statt. Mit einer Vorbeheizung des Gasgemisches auf 530°C wurde Reaktionstemperatur von 755°C erhalten. Der Ethanumsatz betrug 51,1%, die erzielte Selektivität für Olefine (Propen + Ethylen) 56,9%.

Beispiel 10

Eine wäßrige Lösung von 30,0 g La(NO₃)₃ · 6H₂O (Merck) wurde unter Rühren zu einer heißen Lösung von 1,70 g Sr(OH)₂ (Alfa) gegeben. Die Mischung wurde unter Rühren eingedampft. Der Katalysatorvorläufer wurde im Sauerstoffstrom bei 700°C für 2 h calciniert. Die Katalysatorzusammensetzung entsprach LaSr_{0,2}O_x.

Das Gasgemisch, bestehend aus Propan, Sauerstoff und Stickstoff (40% C₃H₈; C₃H₈/O₂ = 2,0), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 12 l/h durch den Reaktor, gefüllt mit 0,15 ml Katalysator, geleitet. Die Verweilzeit entsprach ca. 45 ms. Die Reaktion wurde bei 450°C gezündet. Mit einer Vorbeheizung des Gasgemisches bis 550°C wurde eine Reaktionstemperatur von 680°C erhalten. Der Propanumsatz betrug 53,5%, die erzielte Selektivität für Olefine (Propen + Ethylen) 56,9%.

Beispiel 11

Der Katalysator wurde wie in Beispiel 3 hergestellt. Das Gasgemisch, bestehend aus Propan, Sauerstoff und Stickstoff (40% C₃H₈; C₃H₈/O₂ = 2,0), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 12 l/h durch den Reaktor, gefüllt mit 0,14 ml Katalysator, geleitet. Die Verweilzeit entsprach ca. 42 ms. Die Reaktion wurde bei 420°C gezündet. Mit einer Vorbeheizung des Gasgemisches auf 420°C wurde eine Reaktionstemperatur von 676°C erhalten. Der Propanumsatz betrug 45,1%, die erzielte Selektivität für Olefine (Propen + Ethylen) 55,4%.

Beispiel 12

Der Katalysator wurde wie in Beispiel 1 hergestellt. Das Gasgemisch, bestehend aus Propan, Sauerstoff und Stickstoff (40% C₃H₈; C₃H₈/O₂ = 2,0), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 12 l/h durch den Reaktor, gefüllt mit 0,14 ml Katalysator, geleitet. Die Verweilzeit entsprach ca. 42 ms. Die Reaktionszündung fand bei 430°C statt. Mit einer Vorbeheizung des Gasgemisches auf 530°C wurde Reaktionstemperatur von 711°C erhalten. Der Propanumsatz betrug 49,7%, die erzielte Selektivität für Olefine (Propen + Ethylen) 56,4%.

Beispiel 13

Es wurde kein Katalysator verwendet, der Reaktor wurde mit Quarz (Korngröße 250–355 µm) gefüllt. Das Gasgemisch, bestehend aus Propan, Sauerstoff und Stickstoff (40% C₂H₆; C₂H₆/O₂ = 2,0), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 12 l/h durch den Reaktor geleitet. Es wurde keine Zündung beobachtet; zum Erhalt der Reaktion war ein Beheizen des Gasgemisches auf Reaktionstemperatur nötig. Bei 750°C wurde ein Propanumsatz von 66,7% erreicht, die erzielte Selektivität für Olefine (Propen + Ethylen) betrug 62,9%.

Tabelle 1

Ergebnisse der Ausführungsbeispiele für die Ethandehydrierung

Bei Katalysator	Temperatur	C ₂ H ₆ Um-	Selektivität				
-	(°C)	satz	(%)				
spi		(%)					
el							
			Vorheizung	Katalysator	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₃₊
1	SmSr _{0,2} O _x	380	790	43,0	68,9	5,6	3,4
2	SmSr _{0,2} O _x	560	855	51,9	65,7	6,4	2,6
3	NdSr _{0,2} O _x	530	800	45,6	63,0	6,7	2,9
4	LaSr _{0,02} O _x	340	805	56,4	58,3	6,8	1,9
5	SmCa ₅ O _x	548	830	45,4	66,8	3,7	2,4
6	SmNa _{0,028} -	670	842	79,7	60,3	13,5	3,0
	P _{0,014} O _x						
7	Quarz	803	796	67,7	66,0	6,9	4,8

Tabelle 2

Ergebnisse der Ausführungsbeispiele für die Propandehydrierung

Bei Katalysator		Temperatur	C ₃ H ₈	Selektivität				
-		(°C)	Umsatz	(%)				
spi								
el								
		Vorheizung	Katalysator	(%)	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₄
8	SmCa ₅ O _x	550	766	44,5	23,1	35,0	10,2	5,7
9	SmNa _{0,0028} -	530	755	51,1	21,4	35,5	10,1	5,6
	P _{0,0014} O _x							
10	LaSr _{0,2} O _x	550	680	53,5	20,2	36,7	11,1	6,3
11	NdSr _{0,2} O _x	420	676	45,1	19,9	35,5	8,4	5,7
12	SmSr _{0,2} O _x	530	711	49,7	20,4	36,0	10,9	5,4
13	Quarz	756	750	66,7	26,0	36,9	16,4	3,9

Der Katalysator wurde wie im Beispiel 1 hergestellt. Es wurden 2 ml Katalysator eingesetzt. Dabei wurde jedoch anstelle eines mikrokatalytischen Festbettreaktors ($D_{in} = 6$ mm), der für die Durchführung der Reaktion entsprechend den Beispielen 1–13 verwendet wurde, ein Wirbelschichtreaktor mit einem Innendurchmesser von 3 cm verwendet. Die Reaktionszone enthielt die auf dem Gasverteiler befindlichen, auf Grund ihrer Größe nicht fluidisierbaren Katalysatorpartikel ($d_p = 1000$ – 1250 μ m) und darüber die Wirbelschicht aus einem Inertmaterial, d. h. hier α - Al_2O_3 ($d_p = 250$ – 355 μ m) mit einer Höhe von 10 cm. Das Gasgemisch, bestehend aus Ethan und Sauerstoff ($C_2H_6/O_2 = 2,5$), wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 240 l/h durch den Reaktor geleitet. Die Verweilzeit in der Katalysatorschüttung entsprach ca. 30 ms. Bei einer Temperatur von 750°C in der Wirbelschicht betrugen der Ethanumsatz 50,9% und die Selektivität für Ethylen 72,2%.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches autothermes Verfahren zur katalytischen Dehydrierung kurzkettiger Alkane, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein auf 200 bis 650°C vorgewärmtes Gas oder Gasgemisch aus C_2 - C_4 -Alkanen in Anwesenheit von Sauerstoff bei Alkanpartialdrücken größer als 0,2 bar und einem Partialdruckverhältnis von Alkan zu Sauerstoff zwischen 1,3 und 7 über eine Schüttung eines oxidischen Katalysators des Typs



worin bedeuten

M = eines der folgenden Elemente: Sc, Y, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb;

A = eines der folgenden Elemente: Mg, Ca, Sr;

a = 0,01–10;

B = eines der folgenden Elemente Li, Na, K, Cs;

b = 0–0,2;

P = Phosphor;

y = 0–0,1;

O = Sauerstoff; und

x = eine sich aus der jeweiligen Stöchiometrie ergebende Zahl;

für einen Zeitraum von 10 bis 400 Millisekunden (ms) bei einem Druck von 1 bis 3 bar geleitet und dabei gezündet wird, wobei mit der Zündung und danach ein Teil des Alkans oder Alkangemisches bei Temperaturen oberhalb von 650 bis 900°C verbrannt und gleichzeitig oxidativ dehydriert und der Restanteil durch die dabei erzeugte Wärme thermisch in homogener Phase oder in einer dem Katalysator nachgeschalteten Inertschüttung bei diesen Temperaturen zu den entsprechenden C_2 - C_4 -Olefinen dehydriert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkanpartialdruck im Bereich von 0,3 bis 2 bar gehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Partialdruckverhältnis Alkan:Sauerstoff im Bereich von 1,7 bis 5 gehalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung für 20–200 ms in der Katalysatorschüttung verweilt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator eingesetzt wird, worin M eines der Elemente Samarium, Neodym oder Lanthan ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator eingesetzt wird, worin A Calcium oder Strontium ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einem Festbettreaktor als Schüttung angeordnet ist, die von dem Alkan und Sauerstoff enthaltenden Gas durchströmt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator sich nur im Bereich des Reaktoransfangs befindet, so daß ein wesentlicher Teil der Reaktionen im katalysatorfreien Reaktionsraum abläuft.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das räumliche Verhältnis Katalysatorschüttung zu katalysatorfreiem Raum, vorzugsweise Inertschüttung, im Bereich von 1 : 10–50 liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Ethan als Alkan eingesetzt wird, welches in Ethylen überführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Propan als Alkan eingesetzt wird, welches in Propen und Ethylen überführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Butan als Alkan eingesetzt wird, welches in Buten und Butadien überführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein dem Katalysator nachgeschaltetes Inertmaterial fluidisiert wird, um aufgrund des erhöhten internen Wärmeausgleiches eine Überhitzung des Katalysators und des Reaktors zu vermeiden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in monolithischer Form in das fluidisierte Inertmaterial eingebracht wird und von dem fluidisierten Inertmaterial unmittelbar umgeben ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das den Reaktor verlassende Gasgemisch zur Aufheizung des dem Reaktor zuströmenden Gasgemisches benutzt wird.

16. Katalysator zur oxidativen Dehydrierung von C_2 - C_4 -Alkanen in einem autothermen Verfahren, gekennzeichnet

durch die allgemeine Formel



5 worin bedeuten

M = Sc, Y, La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb

A = Mg, Ca, Sr,

a = 0,01–10,

B = Li, Na, K, Cs,

10 b = 0–0,2 ,

P = Phosphor,

y = 0–0,1 ,

O = Sauerstoff und

x = eine sich aus der jeweiligen Stöchiometrie ergebende Zahl,

15 hergestellt durch

a) Wechselwirkung eines wasserlöslichen Salzes eines der Elemente M oder eines in Wasser suspendierten Oxides dieser Elemente mit einer im wäßrigen Medium gelösten oder suspendierten Verbindung des Elementes A und gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Verbindungen der Elemente B und P, worin M, A, B und P die oben genannte Bedeutung haben und worin die Verbindungen von M, A und B thermisch zu Oxiden zersetzbar sind, Abtrennung des Lösungsmittel und Calcinieren des erhaltenen Produktes an Luft oder im Sauerstoffstrom bei Temperaturen im Bereich von 600 bis 800°C, oder

20 b) feststoffchemische Synthese der Oxide oder der thermisch zu Oxiden zersetzbaren Hydroxide oder Salze der Elemente M und A sowie gegebenenfalls B und P, worin M, A, B und P die oben genannte Bedeutung haben, nach deren inniger Vermischung bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 800°C.

25 17. Katalysator nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß M eines der Elemente Samarium, Neodym oder Lanthan ist.

18. Katalysator nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß A Calcium oder Strontium ist.